

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008934960

WPI Acc No: 1992-062229/*199208*

XRAM Acc No: C92-028759

XRPX Acc No: N92-046888

**Non-magnetic toner for developing latent image with no fogging, etc. -
comprising dry synthetic silicic acid fine powder treated with silane
coupling agent or modified silicone oil**

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4009860	A	19920114				199208 B
JP 2737022	B2	19980408	JP 90110196	A	19900427	199819

Priority Applications (No Type Date): JP 90110196 A 19900427

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2737022	B2	13	G03G-009/08		Previous Publ. patent JP 4009860

Abstract (Basic): JP 4009860 A

Toner contains dry synthetic silicic acid fine powder, having a bulk density of 35 g/l or less, treated with a silane coupling agent and/or silicone oil, pref. modified silicone oil.

The silane coupling agent is e.g. hexamethyl disilazane, vinyl triethoxysilane, vinyl trimethoxysilane or dimethyl dichlorosilane. The silicone oil has a viscosity of 5-5000 cst at 25 deg.C. e.g. methylsilicone oil, dimethyl silicone oil, phenylmethyl silicone oil or polyoxyalkyl-modified silicone oil. The amt. of treated fine powder is 0.01-8, pref. 0.1-5 pts. wt., based on 100 pts. wt. toner particles. The toner contains a binder resin, e.g. polystyrene, styrene-vinyl toluene copolymer, styrene-acrylate copolymer or polyvinyl chloride.

USE/ADVANTAGE - The toner is useful for developing latent images in electrophotography, electrostatic recording, electrostatic printing, magnetic recording, etc.. The toner provides a non-fogged and non-spotted sharp image with good reproducibility of fine lines over a long period. The toner does not cause filming on the surface of photoreceptor.

Dwg.0/0

Title Terms: NON; MAGNETIC; TONER; DEVELOP; LATENT; IMAGE; NO; FOG;
COMPRISE; DRY; SYNTHETIC; SILICIC; ACID; FINE; POWDER; TREAT; SILANE;
COUPLE; AGENT; MODIFIED; SILICONE; OIL

Derwent Class: A89; E11; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00E4; A10-E01; A12-L05C2; E05-E02; E05-E03;
G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0013 0209 0231 0304 0306 0313 0488 0759 1279 1306 1581
1990 2001 2511 2564 2742 2743 2806 2808 2813

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 028 034 04- 05- 055 056 074 081 147 229 231 24- 27& 336 38- 475
512 609 623 627 658 659 660 688 694 720 722 725 023 030 048 127 130
158 199 200 251 256 274 274 280 280 281
000 014 028 04- 05- 055 056 061 062 063 147 229 231 24- 336 38- 475 512
609 623 627 658 659 660 688 694 720 722 725 020 023 030 075 127 130
158 199 200 251 256 274 274 280 280 281

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B414 B514 B711 B712 B713 B720 B721 B732 B741 B742 B743 B744 B751
B752 B760 B793 B798 B831 B832 C017 G010 G019 G100 H603 H681 H713
H716 H721 H722 J011 J171 M121 M144 M148 M210 M211 M212 M213 M250
M262 M272 M281 M283 M311 M312 M320 M321 M331 M332 M342 M361 M391
M411 M510 M520 M530 M531 M532 M540 M620 M781 M903 M904 Q348 R032
R043 9208-E6901-U 9208-E6902-U 9208-E6903-U

Generic Compound Numbers: 9208-E6901-U; 9208-E6902-U; 9208-E6903-U

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-9860

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月14日

G 03 G 9/08

7144-2H G 03 G 9/08

375

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全13頁)

⑮ 発明の名称 非磁性トナー

⑯ 特 願 平2-110196

⑰ 出 願 平2(1990)4月27日

⑱ 発 明 者 藤 原 雅 次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者 中 原 俊 章 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

非磁性トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 高密度が35x/l以下で且つシランカップリング剤またはノ及びシリコンオイル処理された乾式法合成ケイ酸微粉体を含有することを特徴とする非磁性トナー。

(2) シリコンオイルが、変性シリコンオイルであることを特徴とする請求項(1)記載の非磁性トナー。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷、磁気記録等に於ける潜像を現像するための現像剤に関する。さらに詳しくは直接又は間接電子写真現像方法に於いて、静電荷像を可視化して、高品質な画像を与える電子写真用非磁性トナーに関する。

[従来の技術]

従来電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書等、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像を現像粉(以下トナーと称す)を用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力あるいは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。またトナー画像を転写する工程を有する場合には、通常、感光体上の残余の現像剤を除去するための工程が設けられる。

電氣的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法は、例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2,818,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び同2,221,776号明細書に記載されている粉末露法、米国特許第3,909,258号明細書に記載されている導電性の磁性トナーを用いる方法などが知られている。

来、天然あるいは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた微粉末が使用されている。例えば、ポリスチレンなどの結着樹脂中に着色剤を分散させたものを $1\sim 10\mu$ 程度に微粉碎した粒子がトナーとして用いられている。二成分現像剤を用いる方式の場合には、非磁性トナーを通常ガラスビーズ、鉄粉などのキャリアー粒子と混合されて用いられる。

従来、トナー粒子（ケイ酸微粉体を添加する前の非磁性トナーを以下トナー粒子と称す。）に充分なトリボ電荷を与え、かつ転写効率を高めると同時に、流動性を向上して、現像器中のトナーのブリッジ現象を防止し、現像に於いて、円滑なトナー供給を行なう為に、乾式法あるいは湿式法で製造したケイ酸微粉体を、乾式混合によってトナー粒子に添加することが知られている。しかし、ケイ酸微粉体自体は親水性である為に、現像剤の環境特性を悪化させ、特に高温高湿度下に於いて著しい画像濃度の低下を来し使用に耐えない

従ってこの欠点を克服する為に、ケイ酸微粉体の表面処理による疎水化が提案されており、例えば特公昭54-16219号公報、特開昭58-188751号公報等がある。これらに於いて、種々のカップリング剤で、ケイ酸微粉体を表面処理し、得られた疎水性ケイ酸微粉体を含有した非磁性トナーを提案している。また、更にケイ酸微粉体の一層の疎水化と帯電性の制御を目的として、特開昭58-60754号公報、特開昭59-201663号公報に於いて、種々のシリコンオイルまたは、変性シリコンオイルを用いて表面処理を行なったケイ酸微粉体を添加した非磁性トナーを提案し、更に、特開昭59-45457号公報に於いて、シランカップリング剤で処理され、かつシリコンオイルで処理したケイ酸微粉体を添加した非磁性トナーを提案している。

しかしながら、これらの表面処理したケイ酸微粉体を、従来の一般的な乾式混合機にて、トナー粒子表面近傍に含有させた非磁性トナーを用い

て、長期の塵出し耐久を行なった場合、ケイ酸微粉体が感光体上に付着堆積しフィルミング状になり、カブリや斑点やシミが画像上に発生しやすいことが判明した。

感光体上に該ケイ酸微粉体が付着し、フィルミングを発生している状態の走査型電子顕微鏡写真の一例を、第1図に示す。

該フィルミングの発生原因としては、種々考えられるが、本発明者は上記の現像について研究した結果、主たる原因は、トナー中のケイ酸微粉体の分散・付着状態に問題がある事を見出し、以下に説明する。

まず、これらの表面処理したケイ酸微粉体は、1次粒子径としては $10\sim 20\mu$ 程度であるが、トナー粒子との乾式混合前の該ケイ酸微粉体の状態は、1次粒子の凝集体（約 $5\sim 150\mu$ ）や凝集体同士が更に凝集したダマ（約 $30\sim 300\mu$ ）として存在する。

表面処理したケイ酸微粉体の走査型電子顕微鏡写真を第2図と第3図に示す。

該ケイ酸微粉体は、トナー粒子と共に乾式混合によって1次粒子の凝集体及び凝集体の集合したダマを、ほぐしながら、非磁性トナー表面近傍に強く付着しなければならない。しかしながら、乾式混合の方法としては、単なる添加ないしヘンシェルミキサーやバーベンマイヤー等の混合機による攪拌羽根等による周速数 $m\sim 40m/sec$ 程度の混合が一般的である。

しかしながら、この方法では、中央部の回転軸部近傍と攪拌羽根の先端とでは、周速の異なりが大きくまた、回転軸部には、羽根状のものがいないため、攪拌力、分散力が部分的に異なり、不均一な分散状態になり易い。従って、このような乾式混合では該ケイ酸微粉体の1次粒子の凝集体や凝集体の集合したダマが、ほぐれにくく、そのままの状態では非磁性トナー中に残り易く、同時に、ほぐれて分散した該ケイ酸微粉体も、非磁性トナー表面への付着力も弱く、離脱し易い。その結果、該非磁性トナーを用いて、多数枚複写を行なった場合、非磁性トナー中に残留するケイ酸微粉体の1

次粒子の凝集体や凝集体の集合したダマ及び、非磁性トナー表面から離脱したケイ酸微粉体が、感光体表面へ付着堆積しフィルミングが発生しやすくなるのである。

特に、シリコンオイル系で表面処理されたケイ酸微粉体は、1次粒子間及び凝集体間の凝集力が強い為に、フィルミングの発生傾向が顕著となりやすい。

前述の如く、該ケイ酸微粉体の分散不良の状態にある非磁性トナーの走査型電子顕微鏡写真を第4図に示す。

また、近年、電子写真複写機等画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。そこで特開昭58-123437号公報では、従来の現像剤よりも体積平均粒径が小さく、特殊な粒度分布を有する非磁性トナーを提供し、複写画像等の高画質化を達成しようとしている。しかしながら、この様な従来トナーよりも比較的粒径が小さいトナーに、ケイ酸微粉体を乾式混合して得た非

磁性トナーを用いた場合、感光体上での接触面積が増加する為、ケイ酸微粉体により一層感光体上に付着し、さらにフィルミングが発生しやすい問題がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した非磁性トナーを提供することにある。

さらに本発明の目的は、長期の面出し耐久を行なっても、感光体上にフィルミングが発生せず、カブリ・斑点・シミ等の無い鮮明な画像の得られる非磁性トナーを提供することにある。

さらに本発明の目的は、感光体上にフィルミングが発生することなしに、画像濃度が高く、細線再現性、階調性の優れた非磁性トナーを提供することにある。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明は、嵩密度が 35g/l 以下で且つシランカップリング剤または／及びシリコンオイル処理された乾式法合成ケイ酸微粉体を含有することとを特徴とする非磁性トナーに関する。

本発明者らは、鋭意研究した結果、シランカップリング剤または／及びシリコンオイル処理された乾式法合成ケイ酸微粉体の1次粒子の凝集体及び凝集体同士が更に凝集したダマの減少によって、該ケイ酸微粉体の嵩密度が低下することを見出し、更に、嵩密度が 35g/l 以下の該ケイ酸微粉体を従来の一般的な乾式混合機にて、トナー表面近傍に含有させた非磁性トナーでは、該非磁性トナー中の該ケイ酸微粉体の1次粒子の凝集体及び凝集体同士が更に凝集したダマが見られず、しかも、該ケイ酸微粉体が、トナー粒子表面に均一に強く分散付着する事を見出した。その結果、該非磁性トナーでは、長期の面出し耐久を行なっても、非磁性トナー中のケイ酸微粉体が、感光体上へ付着堆積することが無く、優れた耐フィルミング性を発現するのである。

本発明中、シランカップリング剤または／及びシリコンオイル処理された乾式法合成ケイ酸微粉体の嵩密度とは、次の様にして求められる値である。即ち、内径 2.52cm 、高さ 5.00cm の容積

100cc の円筒容器を水平面上に静置し、容器の開口部の約 3cm 上方から静かに試料を落して容器内に充填させ、開口部の水平面より高く盛り上がった過剰分を除去し、容器内の試料重量値から、該嵩密度を算出した値である。

本発明中、嵩密度が 35g/l 以下であるシランカップリング剤または、及びシリコンオイル処理された乾式法合成ケイ酸微粉体を得る方法としては、例えば、表面処理された該乾式法合成ケイ酸微粉体を、衝撃式超微粉砕機コスモマイザー（株式会社奈良機械製作所製）で、該ケイ酸微粉体の1次粒子の凝集体及び凝集体の集合したダマを解砕する方法がある。また、他の方法としては、例えば、未表面処理の乾式法合成微粉体を、シランカップリング剤または／及びシリコンオイルと接触させると同時に、上記衝撃式超微粉砕機で解砕することにより、嵩密度が 35g/l 以下で該処理剤で表面処理されたケイ酸微粉体を得ることができ

第2図と第3図に示した表面処理した乾式法合

成ケイ酸微粉体をコスモマイザーで解砕した後の該ケイ酸微粉体の走査型電子顕微鏡写真を第5図に示す。また、表面処理した乾式法合成ケイ酸微粉体の嵩密度とコスモマイザーでの解砕時間との関係の一例を第6図に示す。

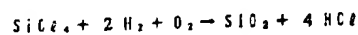
上述の様にして得た、嵩密度が 35g/l 以下の該表面処理した乾式法合成ケイ酸微粉体は、トナー粒子と共に、一般的な乾式混合によってトナー粒子表面近傍に強く付着することができる。嵩密度が 35g/l 以下の該表面処理した乾式法合成ケイ酸微粉体をトナーとヘンシェルミキサーと混合して得た、非磁性トナーの一例として走査型電子顕微鏡写真を第7図に示す。

また、複写画像等の高画質化の達成を目的として従来のトナーよりも体積平均粒径が小さく、特殊な粒度分布を有するトナー粒子に、前述の様にして得た、嵩密度が小さい該表面処理した乾式法合成ケイ酸微粉体を乾式混合した場合でも、得られた非磁性トナーの感光体上への耐フィルミング性を低下させない。

例えば複写画像等の高画質化の達成を目的として、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナー粒子が12~60個数%含有され、 $8\sim 12.7\mu\text{m}$ の粒径を有するトナー粒子が1~33個数%含有され、 $16\mu\text{m}$ 以上の粒径を有するトナー粒子が、2.0体積%以下で含有され、トナー粒子の体積粒径が $4\sim 10\mu\text{m}$ である粒度分布を有するトナー粒子に、嵩密度が 35g/l 以下である該表面処理された乾式法合成ケイ酸微粉体を、乾式混合して得た非磁性トナーは、感光体との接触面積が大きいにもかかわらず、該非磁性トナー中の該ケイ酸微粉体が、感光体に付着・堆積することが少なく、優れた耐フィルミング性を保持するのである。

また、嵩密度が 35g/l 以下の該表面処理した乾式法合成微粉体を含有する非磁性トナーでは、該非磁性トナー中に、ケイ酸微粉体の1次粒子の凝集体や凝集体の集合したダマが極めて少ないために、感光体表面を傷つけることがなく、その傷部によってケイ酸微粉体の付着堆積を誘発させず、フィルミングを防止することができる。

本発明中、嵩密度が 35g/l 以下で且つシランカップリング剤または/及びシリコンオイル処理された乾式法合成ケイ酸微粉体が使用されるがここで言う乾式法とは、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成するケイ酸微粉体の製造方法である。例えば四塩化ケイ素ガスの酸素水素中における熱分解酸化反応を利用する方法で、基礎となる反応式は次の様なものである。



又、この製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によってケイ酸と他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能であり、それらも包含する。

本発明に用いられるケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のケイ酸微粉体としては、例えば、以下の様な商品名で市販されているものがある。

AEROSIL (アエロジル)	130
(日本アエロジル社)	200

	300
	380
	OK50
	TT600
	MOX80
	MOX170
	COK84
Ca-O-SiL (Ca-O-シル)	M-5
(CABOTO (キャボット) Co.社)	MS-7
	MS-75
	HS-5
	EH-5
Wacker HDK N 20	V-15
(WACKER-CHEMIE (ヴァッカー ケミ) GMBH 社)	
	M-20E
	T-30
	T-40
D-C Fine Silica (ファイン シリカ)	
(ダウコーニング Co.社)	
Fransol (フランゾル)	

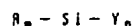
(Fransil (フランシル) 社)

また、本発明中、乾式法合成ケイ酸微粉体は、シランカップリング剤またはノ及びシリコーンオイルで表面処理され、これらの処理剤と反応あるいは物理吸着状態で使用される。

本発明中、シランカップリング剤としては、有機ケイ素化合物も含み、例えばヘキサメチルジシラザン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、α-クロルエチルトリクロルシラン、β-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラ

ン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、および1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位にそれぞれ1個迄のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。

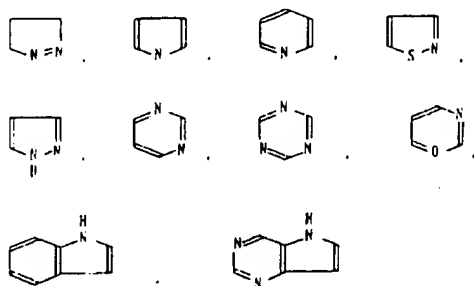
また、本発明中、シランカップリング剤としては、含窒素シランカップリング剤でも良く、例えば、一般に下記式で示される構造を有する。



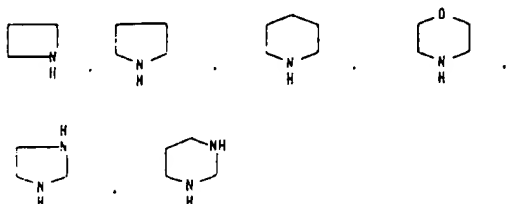
(Rは、アルコキシ基またはハロゲンを示し、Yはアミノ基又は窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を示し、mおよびnは1~3の整数であってm+n=4である。)

窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基としては、有酸素置換基として有するアミノ基または含窒素複素環基または含窒素複素環基を有する基が例示される。含窒素複素環基としては、不飽和複素環基または飽和複素環基があり、

それぞれ公知のものが適用可能である。不飽和複素環基としては、例えば下記のもの例示される。



飽和複素環基としては、例えば下記のもの例示される。



本発明に使用される複素環基としては、安定性を考慮すると五員環または六員環のものが良い。

そのような処理剤の例としてはアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル-γ-プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル-γ-プロピルベンジルアミン等があり、さらに含有窒素複素環基として、前述の構造のものが使用でき、そのような化合物の例として、トリメトキシシリル-γ-プロピルピペリジン、トリメトキシシリル-γ-プロ

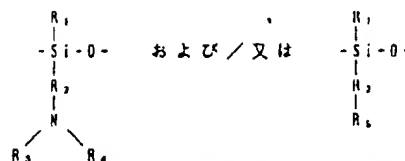
ビルモルホリン、トリメトキシシリル-γ-プロピルイミダゾール等がある。

本発明中シリコンオイルとしては、一般に次の式により示されるものである。



好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ5～5000センチストークスのものが用いられ、例えばメチルシリコンオイル、ジメチルシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル、クロルフェニルメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、脂肪族変性シリコンオイル、ポリオキシアルキル変性シリコンオイルなどが好ましい。

また、本発明中、シリコンオイルとしては、側鎖に窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を有する変性シリコンオイルでも良く、例えば少なくとも下記式で表わされる部分構造を具備するシリコンオイルが使用できる。



(式中、 R_1 は水素、アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、 R_2 はアルキレン基又はフェ

ニレン基を示し、 R_3 及び R_4 は水素、アルキル基、又はアリール基を示し、 R_5 は含窒素複素環基を示す) 上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基は窒素原子を有するオルガノ基を有していても良いし、ハロゲン等の置換基を有していても良い。

本発明中、これらのシランカップリング剤及びシリコンオイルは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

本発明中に於いて、嵩密度が 35g/l 以下で且つこれらのシランカップリング剤または、及びシリコンオイル処理された、乾式法合成ケイ酸微

粉体の適用量は、トナー粒子100重量部に対して、該ケイ酸微粉体0.01～8重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが良い。

本発明の非磁性トナーに使用される結着樹脂としては、オイル塗布する装置を有する加熱加圧ローラ定着装置を使用する場合には、下記トナー用結着樹脂の使用が可能である。

例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニ

トリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

オイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式においては、トナー像支持体即ち材上のトナー像の一部がローラに転移するいわゆるオフセット現象、およびトナー像支持体即ち材に対するトナーの密着性が重要な問題である。より少ない熱エネルギーで定着するトナーは、通常保存中もしくは現像器中でブロッキングもしくはケーキングしやすい性質があるので、同時にこれらの問題も考慮しなければならない。これらの現象にはトナー中の結着樹脂の物性が最も大きく関与している。それゆえ、本発明においてオイルを殆ど塗布しない加熱

加圧ローラ定着方式を用いる時には、結着樹脂の選択がより重要である。好ましい結着物質としては、架橋されたスチレン系共重合体もしくは架橋されたポリエステルがある。

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレ

フィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

ここで架橋剤としては主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

また、加圧定着方式を用いる場合には、圧力定着トナー用結着樹脂の使用が可能であり、例えば

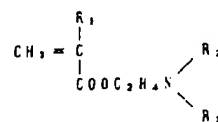
ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、線状飽和ポリエステル、パラフィンなどがある。

また、本発明の非磁性トナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、またはトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。

正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変成物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドなどのジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート；を単独であるいは2種類以上組合せて用いることができる。これら

の中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

また、一般式



R_1 : H, CH_3

R_2, R_3 : 置換または未置換のアルキル基
(好ましくは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)

で表わされるモノマーの単重合体；または前述したようなスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができ、この場合これらの荷電制御剤は、結着樹脂（の全部または一部）としての作用をも有する。

本発明に用いることのできる負荷電性制御剤としては、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としてはアルミニウムアセチルアセトナート、鉄(II)アセチルアセトナート、3、

5-ジターシャリーブチルサリチル酸クロム等があり、特にアセチルアセトン金屈體、サリチル酸系金屈體または塩が好ましく、特にサリチル酸系金屈體またはサリチル酸系金屈塩が好ましい。

上述した荷電制御剤(結晶樹脂としての作用を有しないもの)は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、 $4\mu\text{m}$ 以下(更には $3\mu\text{m}$ 以下)が好ましい。

トナーに内添する際、このような荷電制御剤は、結晶樹脂100重量部に対して0.1~20重量部(更には0.2~10重量部)用いることが好ましい。

本発明中の非磁性トナーは、必要に応じて種々の添加剤を内添あるいは外添混合しても良い。

着色剤としては従来より知られている染料、顔料が使用可能であり、通常、結晶樹脂100重量部に対して0.5~20重量部使用しても良い。他の添加剤としては、例えばステアリン酸亜鉛の如き滑

剤、あるいは酸化セリウム、酸化ケイ素の如き研磨剤あるいは例えば樹脂微粒子、酸化アルミニウムの如き流動性付与剤、ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化スズ等の導電性付与剤がある。

また、熱ロール定着時の粘着性を良くする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質を0.5~5wt%程度現像剤中に加えることも本発明の好ましい形態の1つである。

本発明に使用しうるキャリアとしては例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ等およびこれらの表面を樹脂(例えばフッ素樹脂、シリコン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂)等で処理したものがあげられる。

トナー10重量部に対して、キャリア10~1000重量部(好ましくは30~500重量部)使用するの

良い。キャリアの粒径としては $30\sim 110\mu\text{m}$ (好ましくは $35\sim 80\mu\text{m}$)のものが本発明中トナーとのマッチングに於いて好ましい。

本発明中の非磁性トナーの作製は、ビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて、着色剤としての顔料または染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に、着色剤、荷電制御剤、その他の添加剤を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉砕及び分級をおこなった後、電密度が 15g/g 以下で且つシランカップリング剤または/及びシリコンオイル処理された乾式法合成ケイ酸微粉体及び、必要に応じて、その他の外添剤等を、外添混合され本発明に係るところの非磁性トナーを得ることが出来る。

本発明の非磁性トナーを使用する場合の感光体としては、硫化カドミウム、セレン、酸化亜鉛、有機光導電体(OPC)、アモルファスシリコン(α

-Si)などが用いられる。

また、本発明の非磁性トナーを使用した場合、感光体上の残トナー等のクリーニング方法としてはブレードクリーニング方式、フォーブラシクリーニング方式、磁気ブラシクリーニング方式等が用いられるが、本発明においては、本発明の非磁性トナー及び感光体との優れた組み合わせを考慮した場合、ブレードクリーニング方式が好ましい。また、クリーニング工程に至る直前において必要に応じてトナークリーニングを容易にするために除電工程等を設けても良い。

[実施例]

以下実施例にもとづいて、具体的に本発明の方法について説明する。しかしながら、これによって本発明の実施の態様がなんら限定されるものではない。実施例中の部数はすべて重量部である。

実施例1

スチレン/アクリル酸ブチル
/ジビニルベンゼン共重合体
(共重合重量比80/19.5/0.5)

100部

重量平均分子量32万)

カーボンブラック	5部
ニグロシン (個数平均粒径約3 μ m)	2部
低分子量プロピレン-エチレン共重合体	4部

上記材料をブレンダーでよく混合した後、150℃に設定した2軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルにて粗粉砕した後、ジェット気流を用いた微粉砕機を用いて微粉砕し、得られた微粉砕粉を固定型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して $\leq 5\mu$ mのトナー粒子が95個数%、 $\geq 16\mu$ mのトナー粒子が0.5体積%、8~12.1 μ mのトナー粒子が13個数%、体積平均径が8.0 μ mの黒色トナー粒子を得た。

一方、ケイ酸微粉体として乾式法で合成されたケイ酸微粉体 (商品名、アエロジルR130、比表面積およそ130 m^2/g 、アエロジル社製) を70℃に加

熱した密閉型ヘンシェルミキサー中に入れ、該ケイ酸微粉体に対してシランカップリング剤が、5.0重量%の処理量となる様にアルコールで希釈した γ -アミノプロピルトリエトキシシランを滴下しながら高速で攪拌した。滴下終了後、同様に攪拌を行ないながら、温度を120℃にて乾燥し、シランカップリング剤処理ケイ酸微粉体 (A) を得た。

該ケイ酸微粉体 (A) の嵩密度は、60 g/l であった。

次に該ケイ酸微粉体 (A) をコスモマイザーで解砕し嵩密度が21 g/l であるケイ酸微粉体 (B) を得た。

得られたトナー粒子100部及びケイ酸微粉体 (B) 1.0部をヘンシェルミキサーで混合して、非磁性トナーを得た。該非磁性トナー10部とフッ素樹脂コートキャリア (体積平均粒径40 μ m) 90部を混合して二成分非磁性現像剤 (7) を得た。

現像剤 (7) を未使用の感光体を設置した市販の電子写真複写機NP3525 (キヤノン株式会社製) を

用いて、初期画出行なったところ、画像濃度が1.37で、カブリのない、解像性の良い鮮明な画像が得られた。続いて、該非磁性トナーを補給しつつ画出しテストを2万回連続して行なった後、感光体を取り出して観察したところ、感光体上にケイ酸微粉体 (B) の付着物は全く見られず、フィルミングは未発生であった。これらの結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1と同様にして得られたトナー粒子100部とケイ酸微粉体 (A) 1.0部を、ヘンシェルミキサーで混合し、非磁性トナーを得た。該非磁性トナーを実施例1と同様にして二成分非磁性現像剤 (4) を得た。

この現像剤 (4) を実施例1と同様にして、画出し評価を行なったところ、第1表に示す通り、初期に於いては優れた画像が得られたが、1.4万回より、画像上に感光体のフィルミングによる黒点が発生した。更に2万回にて、感光体を取り出して観察したところ、感光体上の手前側にケイ酸

微粉体 (A) の付着・堆積によるフィルミングが多数見られた。

比較例2

実施例1でケイ酸微粉体 (A) を用いるかわりに、ケイ酸微粉体として乾式法で合成されたケイ酸微粉体 (商品名、アエロジルR200、比表面積200 m^2/g 、アエロジル社製) 100部を攪拌しながら温度をおよそ250℃に保持して側鎖にアミンを有するシリコンオイル (25℃における粘度70cps、アミン当量830) 20部を噴霧し、10分間で処理したケイ酸微粉体 (C) を用いる他は、実施例1と同様にして二成分非磁性現像剤 (7) を得た。尚、得られたシリコンオイル処理したケイ酸微粉体 (C) の嵩密度は、56 g/l であった。

現像剤 (7) を用いて、実施例1と同様にして画出し評価を行なったところ、画像濃度は高かったが、カブリが目立ち解像度も劣っていた。

画出し耐久を行なうと0.7万回より、画像上に感光体のフィルミングによる黒点が発生した。更に2万回にて感光体を取り出して観察したところ

ろ、感光体上の全面にケイ酸微粉体(C)の付着・堆積物が多数見られた。更に、該付着・堆積物を取り除くと、感光体上に多数の傷が観察された。

比較例3

比較例2で得られたシリコンオイル処理ケイ酸微粉体(C)を、コスモマイザーで溶解し、嵩密度が39g/lであるケイ酸微粉体(D)を得た。

実施例1でケイ酸微粉体(B)を用いるかわりに上記ケイ酸微粉体(D)を用いる他は、実施例1と同様にして二成分非磁性現像剤(I)を調製した。

この現像剤(I)を、実施例1と同様にして面出し評価を行なったところ、第1表に示す通り、初期に於いては優れた画像が得られた。更に2万回面出し耐久後に、画像上手前側に若干の感光体のフィルミングによる黒点が見られた。感光体上にも、手前側に集中してケイ酸微粉体(D)の付着・堆積物が見られた。

実施例2

に、上記ケイ酸微粉体(F)を用いる他は、実施例1と同様にして、二成分非磁性現像剤(カ)を調製し、面出し評価を行なったところ、第1表に示す通り良好であり、2万回耐久後も、感光体上のケイ酸微粉体(F)によるフィルミングは全く未発生であった。

実施例4

実施例3で得たシリコンオイル処理ケイ酸微粉体(F)を、更にコスモマイザーで溶解し、嵩密度が36g/lであるケイ酸微粉体(G)を得た。実施例1でケイ酸微粉体(B)を用いるかわりに、上記ケイ酸微粉体(G)を用いる他は、実施例1と同様にして、二成分非磁性現像剤(キ)を調製し、面出し評価を行なったところ、第1表に示す通り良好であり、フィルミングも全く未発生であった。

(以下余白)

比較例3で得られたシリコンオイル処理ケイ酸微粉体(D)を更にコスモマイザーで溶解し、嵩密度が31g/lであるケイ酸微粉体(E)を得た。

実施例1でケイ酸微粉体(B)を用いるかわりに上記ケイ酸微粉体(E)を用いる他は、実施例1と同様にして、二成分非磁性現像剤(キ)を調製し

この現像剤(キ)を用いて実施例1と同様な面出し評価を行なったところ、第1表に示す通り、高画像濃度で鮮明な高画質な初期画像が得られ、2万回の面出し耐久後も、画像上に、フィルミングによる黒点の発生は、全くなかった。しかし、感光体を取り外して観察したところ、感光体手前側端部非画像域に軽微なケイ酸微粉体(E)の付着・堆積物が見られた。

実施例3

実施例2で得られたシリコンオイル処理ケイ酸微粉体(E)を、更にコスモマイザーで溶解し、嵩密度が、26g/lであるケイ酸微粉体(F)を得た。実施例1でケイ酸微粉体(B)を用いるかわり

表 1

	現像剤	ケイ酸微粉体	嵩密度 (g/l)	初期画像評価				画像上黒点 発生回数	2万回耐久 フィルミン グ発生有無
				D _{max} 5φ	D _{max} ベタ黒	細線 再現性 (%)	解像性 (本/mm)		
実施例1	(ア)	(B)	21	1.37	1.37	104	7.1	—	無
実施例2	(オ)	(E)	31	1.35	1.35	105	6.3	—	有
実施例3	(カ)	(F)	26	1.34	1.32	111	6.3	—	無
実施例4	(キ)	(G)	19	1.35	1.37	107	7.1	—	無
比較例1	(イ)	(A)	60	1.38	1.37	104	7.1	1.4万回	有
比較例2	(ウ)	(C)	56	1.42	1.40	106	4.5	0.7万回	有
比較例3	(エ)	(D)	39	1.35	1.35	111	5.3	2万回	有

〔発明の効果〕

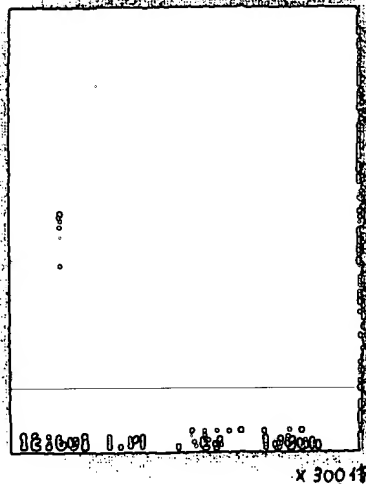
上述した特徴を有する本発明の非磁性トナーによれば、長期の画出し耐久を行っても、感光体上にフィルミングを発生することがない為に、長期に渡ってカブリや斑点やシミの無い鮮明な画像を与える。

4. 図面の簡単な説明

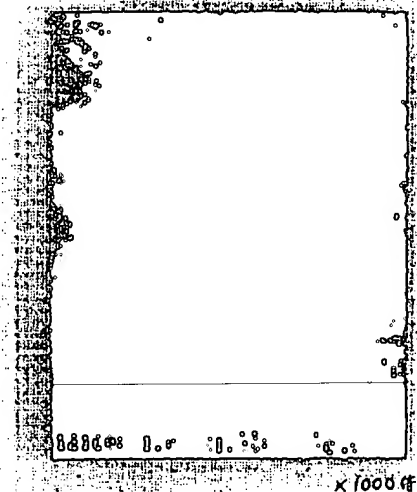
第1図は、現像剤中のケイ酸微粉体が付着して、フィルミングを発生している感光体表面の状態を示す走査型電子顕微鏡写真、第2図、第3図は、乾式混合前の表面処理したケイ酸微粉体の表面状態を示す走査型電子顕微鏡写真、第4図は、ケイ酸微粉体が分散不良の状態にある非磁性トナーの表面状態を示す走査型電子顕微鏡写真、第5図は、表面処理したケイ酸微粉体を、コスモマイザーで解砕した後の該ケイ酸微粉体の走査型電子顕微鏡写真、第6図は、表面処理した乾式法合成ケイ酸微粉体の嵩密度とコスモマイザーでの解砕時間との関係の一例、第7図は、嵩密度15g/l以下の該表面処理した乾式法合成ケイ酸微

粉体を含有した非磁性トナーの走査型電子顕微鏡写真である。

出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田 啓 雄
" 渡 辺 敬 介



第1図

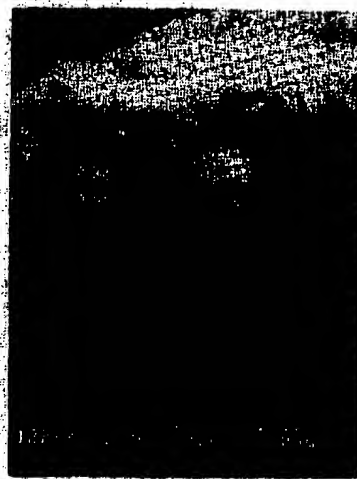


第2図



x300倍

第3図



x10000倍

第4図



x2000倍

第5図



x10000倍

第7図

第6図

